

18 F 11

特 許 公 報

特 許 出 願 公 告

昭41-9791

公告 昭 41. 5. 25

(全3頁)

ガソリンモーター燃料

特 願 昭 40-29541
 出 願 日 昭 40. 5. 20
 優先権主張 1964. 5. 20 (アメリカ四) 369018
 発 明 者 ジョン クレイトン リトル
 アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド
 エステット ヒル ドライブ 3903
 同 ジェームス パーソン ウェスト
 アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド
 オーチャード ドライブ 3707
 出 願 人 伊 達 ケミカル カンパニー
 アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド
 イースト メイン ストリート 329
 代 表 者 カルビン エイ キャンズベル
 代 理 人 弁理士 湯浅恭三 外 2 名

発明の詳細な説明

本発明はエンジンの停止を防ぐ為の氷結防止添加剤を含むガソリンに係る。

寒い湿度の高い天候における気化器の氷結に依るガソリンエンジンの停止は周知の現象であり、このような停止を防止するために種々の燃料添加剤が提供されている。

本発明は、これらがなければ気化器の氷結とその結果エンジンの停止を促進するガソリン中に使用するための新しい極めて有効な氷結防止添加剤を提供し、通常気化器の氷結によつて内燃機関の停止を促進する傾向のある大量割合のガソリンと

一般式 $RO(C_mH_{2m}O)_x-(C_nH_{2n}O)_y-C_pH_{2p}-NH_2$ を有する化合物または該化合物のアミン塩であることを特徴とする少量割合ではあるが有効量のガソリン可溶性の氷結防止添加剤とから成る改良されたガソリンモーター燃料組成物を提供する。但し、Rは6〜24個の炭素原子を有する炭化水素基；m、n及びpは2〜4の整数；x及びyは0〜40の整数でxとyとの和は20〜50である。リン酸、プロピオン酸、酢酸の塩及びラウレート、マレエート、オレエート及びセバケートの如き脂肪族炭化水素の塩の如き該化合物のアミン塩もまた包含される。

好ましい添加剤は前式において、Rが12〜18個の炭素原子を含む炭化水素、mとpが2〜3、xが0〜20、yは0である化合物である。

この添加剤はガソリンの重量基準で25〜200ppmの濃度、好ましくは50〜200ppmで用いられる。

前式を有する多くの化合物は知られていて、他の化合物は周知の方法で適当な反応体の置換によつて作ることができる。かくして、一般には、この化合物はハイドロキソ

化合物ROHを、アルキレンオキサイド $C_mH_{2m}O$ 、或はそのような酸化物の混合物と、次に、最適には、第2のアルキレンオキサイド $C_nH_{2n}O$ 、或は混合物とで縮合させ、最後に、末端アミノ基を還元アミノ化或はシアノエチレン化によつて結合せしめ、次に水添することによつて便利に作ることができる。他の合成法によれば、ROH或はそのオキシアルキル化誘導体をβ、β'-ジクロロジエチルエーテル(クロレックス)及びアルカリと反応させて、塩素末端化合物にする。次に、塩素末端化合物をアミンと反応させてアミノ末端最終生成物を得る。

使用する特定の化合物を選ぶには、その親水性部分と疎水性部分との平衡を保つことが好ましい。かくして、Rが適しく疎水性である時はm及びnは大抵或は絶対に2である。即ち、オキシエチレン基が大部分でなければならぬ。又、そのような基の数は好ましくは少くとも4である。また一方Rが疎水性の小さい場合には、オキシエチレン基は親水性の小さいことが好ましい。即ち、その基は主にオキシエチレン基をほとんど有さないオキシプロピレン及び/またはオキシブチレンである。

本発明の添加剤は、気化器の有効な脱水剤であることの他に、アンチノック添加剤、酸防止剤、腐蝕防止剤のような他のガソリン添加剤と調立でき、氷と接触しても簡単に抽出されることなり、ガソリン-水エマルジョンにも簡単に作らない如き利点を有する。後者の性質はガソリンは普通運転中、或は貯蔵中に氷と接触するため、特に価値がある。

本発明の実施を次の実施例で説明する。

実施例

触媒としてNaOHを使用し水酸化化合物ROHを任意の割合でアルキレンオキサイドと縮合した。これは周知の方法である。次にオキシアルキル化された物質は周知の反応でアクリロニトリルと反応させてシアノエチル化した。次にこのシアノエチルエーテルを約100〜125°C、水素圧700〜1400psi (49〜98kg/cm²)で木炭上のルテニウム或はラネーニッケルを用いて水添させた。使用した溶剤はメタノール或はアノモニブ水(28%)であつた。

殺菌類のガソリン添加剤は、燃料と飽和空気(湿度100%)を40°F(4°C)で供給した6汽筒自動車エンジンで評価した。気化器はエンジン加熱によつて暖められないように遮断した。燃料はイソペンタン15%と、ブタン5%とを加えた市販の重油ガソリンであつた。ASTM沸点は110°F(43.3°C)で10%、167°F(75.0°C)で50%、260°F(126.7°C)で90%であつた。

IPA例は脱水剤としてイソプロピルアルコールの効果を基準としたスケールである。最大の防止作用のあるイソプロピルアルコールの濃度は1.5% (容積)で、これを100と定めた。かくしてIPA値50と言うのは、その濃度におけ

(2)

特 公 441-9791

るその化合物は1.5%イソプロピルアルコールの半分の効果とすることである。

試験としては、エンジンを冷時スタートした後、2000rpmで30秒間運転し、次に空転の30秒間を1サイクルとした。エンジンを止めないで、各1分間のこれらの高速度—低速度サイクルは停止するまでくり返した。停止することなしにくり返してできるサイクル数の大きい程、IPA値は高い。添加しないものについては、エンジンは最初の1サイ

クルの後停止し、1%イソプロピルアルコールは停止前3サイクルを与え、1.5%イソプロピルアルコールは5停止前サイクルを与えた。化合物 $C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_5O)_4(CH_2)_3NH_2$ は200ppm濃度において全14サイクル中停止を与えなかった。そして230+の値を与えられ(+=230以上を示す)、これは1.5%イソプロピルアルコールの効果の2.3倍以上であることを示した。

これらの試験の結果を第1表に示す。

第 I 表
添加剤 $RO(C_6H_4O)_x-(C_6H_2O)_y-C_6H_2p-NH_2$ の効果

| 例 | 添 加 剤 | 示された濃度におけるIPA値 | | | | | |
|---|-------------|----------------|---|---|---|---|---|
| | | R | m | x | n | y | p |
| 1 | ノニールフェニール | 2 | 4 | — | 0 | 3 | 3 |
| 2 | n-オクタデシル | — | 0 | — | 0 | 3 | 3 |
| 3 | イソプロピルアルコール | | | | | | |

| 2% | 1.5% | 1.0% | 0.5% | 200 ppm | 100 ppm | 50 ppm | 25 ppm | 12.5 ppm |
|----|------|------|------|---------|---------|--------|--------|----------|
| | | | | 230+ | 170 | 110 | 93 | 67 |
| | | | | 140 | 87 | 80 | 47 | |
| 80 | 100 | 67 | 33 | | | | | |

気化器—氷結を起す傾向を有するガソリン燃料に添加剤として本発明の数種の典型的アミン添加剤を加え、次にこの燃料調成物を、空気アスピレータからの吸引によつて操作される気化器のベンチユリー管に供給して、該添加剤の気化器氷結防止剤としての効果を評価した。この装置は流速、温度、湿度の制御を精密に行い、水を集める金網をもっている。この金網にかかる圧力降下は連続的にモニターで示され、各燃料で生ずる氷結の度合の便利なイン

ジケータである。他のすべての変数を一定にして、各々の添加剤を色々な割合で混ぜた同じガソリンの濃結量を供給して、種々の添加剤の効果の比較を直接行つた。その結果は第II表に示した。試験は37°F(2.8°C)の空气中で、相对湿度90%で行つた。IPA数値は、1~10のスケールで表わし、添加剤なしの燃料を2とし、1.5%のイソプロピルアルコールを含む燃料を5として定めた。

第 II 表
添加剤 $RO(C_6H_4O)_x-(C_6H_2O)_y-C_6H_2p-NH_2$ の効果

| 例 | 添 加 剤 | 各濃度、ppmにおけるIPA値 | | | | | |
|----|-----------|-----------------|----|---|---|---|---|
| | | R | m | x | n | y | p |
| 4 | オクタルフエニール | 2 | 1 | — | 0 | 3 | 3 |
| 5 | ノニールフェニール | 2 | 2 | — | 0 | 3 | 3 |
| 6 | " | 2 | 4 | — | 0 | 3 | 3 |
| 7 | " | 2 | 9 | — | 0 | 3 | 3 |
| 8 | " | 2 | 20 | — | 0 | 3 | 3 |
| 9 | " | 2 | 3 | — | 0 | 3 | 3 |
| 10 | " | 2 | 5 | — | 0 | 3 | 3 |
| 11 | n-ヘキシル | — | 0 | — | 0 | 3 | 3 |
| 12 | n-デシル | — | 0 | — | 0 | 3 | 3 |
| 13 | n-トデシル | — | 0 | — | 0 | 3 | 3 |
| 14 | n-オクタデシル | — | 0 | — | 0 | 3 | 3 |

yが0よりも大きい場合の前記一般式の添加剤では、mが3或は4、nが2、yがxより大きい場合が一般に好ま

しい。Rがアルキルフェニール或はアルキルである場合が好ましいが、又フェニールアルキル或は他の炭化水素であ

(3)

特 公 第41-9791

つてもよい。第Ⅲ表にガソリン氷結防止剤として効果のある前記の一般式を有する典型的化合物を示す。

第Ⅲ表

| R | m | x | n | y | p |
|---------------|---|----|---|----|---|
| オクタデシルフェニール | 3 | 3 | 2 | 5 | 3 |
| ドデシルフェニール | 4 | 2 | 2 | 6 | 2 |
| ペンタデシルフェニール | 2 | 25 | — | 0 | 4 |
| オクタデシルフェニール | 2 | 40 | — | 0 | 3 |
| ノニール | 4 | 5 | 2 | 15 | 2 |
| ノニール | 3 | 15 | 2 | 30 | 3 |
| ペンタデシル | 3 | 8 | 2 | 20 | 4 |
| フェニール | 4 | 6 | 2 | 10 | 3 |
| ペンチール | 3 | 3 | 2 | 12 | 2 |
| ヘキセチール | 2 | 10 | 3 | 1 | 3 |
| 4-オクタデシルペンチール | 2 | 16 | — | 0 | 3 |

アミン塩の場合の効果は次の如くである。

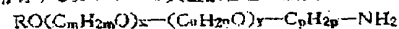
第Ⅳ表

| 塩 | 濃度, ppm | IPA値 |
|-------|---------|------|
| アセテート | 100 | 9 |
| 〃 | 50 | 5 |
| ラウレート | 50 | 5 |
| マレエート | 50 | 6 |
| オレエート | 50 | 5 |
| セバケート | 50 | 6 |

本発明の添加剤においては、アルキル及びアルキレン基の配列は重要でない。これらの基は、第1、第2、或は第3級、直鎖或は側鎖であつてもよい。同様に、アルキルフェニール誘導体に於いては、アルキル基がオルソ、メタ或はパラ位置の何れにあつても問題ではない。

特許請求の範囲

1 気化器の水結による内燃機関の停止を促進する傾向を通常有するガソリンの大量割合と一般式



を有する化合物または該化合物の塩であることを特徴とするガソリン可溶性の水結防止剤の少量ではあるが有効割合とからなる改良されたガソリンモータ燃料組成物。

〔但し R は 6～24 個の炭素原子を有する炭化水素基、m、n 及び p は 2～4 の整数、x 及び y は 0～40 の整数で、x と y の和は 0～50 である。〕